

昭和47年7月20日

特許庁長官

名 幸 夫,

7 1 # 1 ジスコョウセイ センリョウ・セインウォウ1. 発明の名称 水不落性アゾ染料の製造法

2. 発 明 者

第五県与野市上路台1090 サート・ヒロコキ 松本弘之(ほか1名)

3. 特許出願人

東京都千代田区丸の内--- 「目2番1号 (408) 日本化聚株式会社

氏 名

代表者收錄役社長 原义 安全

4. 代 理 人 〒100

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 2 番 1 号 日本化薬株式会社内 TBL(214)9444

氏名 (6126) 弁理士 竹田和彦

5. 添付書類の目録

 (1) 明細書
 1 通

 (2) 図 面 1 通 一行削

 (3) 顧書副本
 1 通

 (4) 委任状
 1 通

47 072616

明

7444

1. 発明の名称

水不溶性/アソ染料の製造法

2 特許請求の範囲

一般式(i)で表わされる水不溶性アソ染料を製造する際に

$$CN = N - N = N - N = N - N = R = (1)$$

$$CF'_{a} \times (2)$$

$$CN$$

だ示される 2 ーシアノー 4 ーニトロー 6 ートリフルオルメチルーアニリンをシアン化し、一般式(3)

であらわされるカップリング成分とカップリング することを特徴とする水不溶性アゾ染料の製造法。

19 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-30417

③公開日 昭49.(1974)³.¹⁸

②特願昭 47-72016

②出願日 昭47.(1972) 2.20

審査請求 未請求

(全5頁)

庁内整理番号

52日本分類

7/32 47

23 D3 48 B//2

本発明は2-シアノー4-ニトロー6-トリフ ルオルメチルーアニリン②をジアゾ化し、

発明の詳細な説明

一般式(3) で表わされるカップリング成分とカップ リングして

$$\begin{array}{c}
X \\
R_1
\end{array}$$

一般式(f)で要わされる水不溶性アソ染料を製造する方法に関するものである。

一般式(1)及び(3)において×は水素原子、メチル基、ハログン原子、及び -NHCO-Z で Z は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルアミノ基、フェニルを、フェノキシ基、フェニループミノ基、ハログン化アルキル基あるいはアシロキシアルキル基を表わし、Yは水素原子、塩素原子、メチル基、メトキン基あるいはエトキン基

次に②の化合物を常法によりジアソ化を行ない ③で表わされるアニリン誘導体とカップリングせ しめれば、一般式(1)で示されるアソ染料が得られる。

本発明の染料はポリエステル繊維などの疎水性繊維の染色あるいは捺染に非常に適しており、公知の方法により分散剤及び湿潤剤とともに微細な形で分散させて、好ましくは水素分散浴から使用され、常法、例えば高温染色法、キャリャー染色法、カーモゾール染色法または捺染などの方法が適用される。

かくして、日光、洗濯、摩擦など、特にシリコン般水加工、帯電防止加工をほどとした後の諸堅 年度の優れた赤乃至緑青色の染色物が得られる。

以下に実施例をあげて、本発明の内容を具体的

特閉-昭49-30417(2)

を要わし、R1及びRaは夫々無関係に水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフトベンジル基、アルコキシアルキル基、アリロキンアルキル基、βーヒドロキシーエチル基、βーシアノーエチル基、βークロルーエチル基、あるいはβーアシロキシエチル基を表わすが、R1とRaが共に水素原子の場合を除く。

とこで低級アルキル又は低級アルコキンの意味は 炭素数が1個乃至4個のものを表わすものとする。 本発明でジアゾ成分として使用する新規な化合 物、2-シアノー4-=トロー6-トリフルオルメチル -ア=リン(2) はたとえば次のようにして得ること ができる。

2 - クロルートリフルオルメチルベンゼンをニ トロ化して、2 ートリフルオルメチルー4 ーニト ロークロルベンゼンとし、これをアンモノリンス によつて2 ートリフルオルメチルー4 ーニトロー アニリンとする。更にこれをプロム化して2 ープ ロモー4 ーニトロー6 ートリフルオルメチルー ニリンとした後、非プロトン性極性搭棋、たとえ

に脱明する。なお、実施例中の部は重量部を表わ す。

実施例:

2 ー クロルートリフルオルメチルーベンゼン
1 8 0 5 部を護硫酸 2 0 0 部中に 氷冷下で加え、
溶解後、護硝酸 7 0 部及び護硫酸 1 4 0 部から成
る 温敏を 1 5 ~ 2 0 ℃にて 8 時間を要して滴下した後、その温度で 2 時間保つ。 この反応液を氷水
1 0 0 0 部中に注加し、 1 時間撹拌後、 沪過し冷水にて洗浄して、 2 ートリフルオルメチルー4 ーニトロークロルベンゼンのウェットケーキ 2 4 0 部を得る。

このウェットケーキ96部を漫アンモニア水 270部及びデモール》(花王毅分散剤) 5 8 と 共にオートクレープ中で 1 5 0 ℃にて 5 時間保つ た後、宝温まで冷却し、生成した結晶を水 5 0 0 部と共に宝温にて攪拌後、沪遇、水洗、乾燥すれ ば、淡黄色結晶の 2 ートリフルオルメチルー 4 ー ニトローアニリン 7 8 部が得られる。

. この生成物 6 2 部を氷酢酸 1 0 0 部と共に加熱

特開 昭49-30417(3)

して 8 5 ℃ として、 この 程度で臭素 6 0 部と氷酢酸 6 0 部との 溶液を 2 時間を 要して 梅下する。 梅下枝 8 5 ℃ に て 3 時間 保 つた後、 エアーボンブで空気を吹き込み、 過剰の臭素を 追い出す。 次に 1 5 ~ 2 0 ℃ で 亜硫酸 水素ナトリウム 1 0 部と水 1 0 0 部から成る 溶液を 1 5 分を 要して 加え、 その後 3 0 分攪 拌 後、 ビーカーに移し、 水 1 0 0 0 の 都を 加え、 3 0 分間 室 温に て 攪 拌 後、 戸 過、 水洗、 乾燥して、 炭 費 色 結晶の 2 ープロモー 4 ーニトロー 6 ートリフルオルメチルアニリン (m p 1 3 9 ~ 1 4 0 ℃) 8 5 部を 得る。

らシアソ放を1時間を要して摘下する。 5~5℃にて4時間攪拌後、沪温、水洗し、乾燥 して、次式40で示される染料 6 5 部を得る。

かくして得られた水不溶性アゾ染料(4) 1 部を常法によりナフタリン2 ースルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物 2 部と共に水 3 0 0 0 部中に微細に分散させて染浴を作る。

この中に分散剤 3 部を加えた後、酢酸で P H を 5 に関整し、ポリエステル 織布 1 0 0 部を浸漬し、約 1 3 0 ℃で 6 0 分間染色後ソーピングし、水洗、乾燥すると、光、洗濯に対して優れた堅牢度を示し、特にシリコン 撥水加工及び帯電防止加工後の堅牢度の優れた青色の染色物が得られた。. 実施例 2

実施例 1 と同様にして、カップラーとしてエー
(N, Nージブチルーアミノ) ーアセトアニリド
5 3 部を用いて、カップリングすれば次式(5)で示

ーニトロー 6 ートリフルオルメチルーアニリンの 租生成物を得る。

とのようにして得られた、2 - シアノー4 - ニトロー6 - トリフルオルメチルーアニリン(2) 4 6 部を常法によつて得られる亜硝酸ソーダ 1. 5 部と機械酸 5 0 部からのニトロシル硫酸液に 2 ~ 3 ℃に冷却しながら 1 時間を要して加え、3 ~ 5 ℃にて 3 時間機拌する。

一方、公知の方法で得られるⅢ — (N, N — ジェチルーアミノ) — アセト アニリド 2. 3 部、水500部、 機塩酸 1 5 部、 スルファミン酸 0. 3 部から成るカップラー溶液を 2 ~ 3 ℃に冷却し攪拌しなが

される染料ムの部が得られる。

$$\begin{array}{c|c}
CN & C_{\bullet}H_{\bullet} \\
-N = N & -N & C_{\bullet}H_{\bullet} \\
CF_{\bullet} & NHCOCH_{\bullet}
\end{array}$$
(5)

本染料はポリエステル観維を育色に染め、日光、 洗濯に堅牢である。

寒施例 3~38

実施例1と同様にして以下の表のようにカップラーを選択すると次のような構造式で示される染料が得られた。

突施例番号	カップラー	得られた染料	ポデル機能の色相
5	C#HaCN C#HaOCOCHS- NHCOCHS	CPS NHCOCHS	
4	CaHs NHCOCaHs	CaHe CaHe CaHe	市
5	CaHaOCHs NHCOCHs	C eH cOCHs C eH cOCHs CFs NHCOCHs	青
6	C=Hs NHCOCH=CH=C1	CN CH+CHs O+N N+N CH+CHs CF+ NHCOCH+CH+CH+	青

実施例 番 号	カツブラー	得られた染料。	がまれる色
7	CaHa CaHa NHCOCHaCHaOCOCHa	CHacha CHacha CHacha CHacha CHacha CHacha	Ħ
8	NECOCH ^a CH ^a	O•N CH•CH•CH•CH•CH•CH•CH•CH•CH•CH•CH•CH•CH•C	常育
9	NHCOCH ² CeHeOH	CPS NHCOCHS	育
10	CaHy NHCOCHa	Cally Cally Cally Cally	Ħ
11	CH CH CH	CHaCHaCHaCHaCHaCHaCHaCHaCHaCHaCHaCHaCHaC	
1 2	OCHA CaHa	On N OCHS CON CONS	級肯
15	OCHa CaHaOCOCHa NCCaHaOCOCHa	CN OCHs C=H4OCOC CFx NHCOCHS	,
14	C.H.OCO	CP S NHCOCHS	,
15	OCHS NHCSH &OCHS	CN OCHS N=N NHC=H4OCHS CFS NHCOCHS	,

安括例 音号 カップラー 得られた染料 (表示 大元		T	1578 -845-504	1 (4)
CaHaOCHa CaHa Ca		・カップラー	得られた染料	対能
17 NC CaHe NHCO CaHe CaHe CaHe NHCOOCH CaHe CaHe NHCOOCH CaHe CaHe CaHe CaHe CaHe CaHe CaHe Ca	16	Coll Octa	OaN CaHAOCHA	
18 NHCOOCHS CaHe CaHe CaHe NHCOCHS CaHe Ca	17	ÇaHa	O=N-N-N-N-N-CaHs	Ħ
NHCOCHS Cahe Cah	1 1	NHCOO C.H.	Osh Calls	紫
CaHe OcaHe OcaHe OcaHe OcaHe OcaHe OcaHe OcaHe OcaHe OcaHe Chamber Chambe	19	NHC.H.	OBN NHC BHB	· 首
21 NHCH sCH sOCH S O SN NHCH sCH sOCH S NHCCOCH S NHCCOC		Calla .	Oan New Catta	•
22 NCaHs NECCCaH; NECCCaH; CaHs CaHs CaHs CaHs CaHs CaHs CaHs CaHs	-	MHCH = CH = OCH =	O = N - N - N H CH = CH = O CH	s .
CaHe CaHe CaHe CaHe CaHe CaHe CaHe CaHe	7	CAHO	Osh Calls	•
Calls Calls	! 12	CaH .	CeHe CaHe	•
NHCONHC+Hs CFs NHCONHC+Hs	1 17		CaHe CaHe	•

,			
実施香	例号 カップラー	得られた染料	ポリエステ 観雑 の色相
2 5	NHCOCH CH OCOCH S	CaHaOCH	· 🕏
26	NHCH=CH=O	O=N N-N NHCH=CH=OCS	极肯
27	CH=CH=CH=OCHs NHCOC=Hs	CH C	Ħ
28	NHCH NHCCOCH'S	OsN NECES NECES	祭育
29	CHs . NHC=Hs	CN CHs OaN NHCaHs CFs NHCOCHs	. # .
30	OC=Hs NHC=Hs NHCOCHs	CN OC •Hs O•N NHC •Hs CFs NHCOCHs	緑青
31	MECOCH CHa CaHa CHa	Calls	Ħ
3.2	CaHs CaHs	CPS CHS CaHe	杂青
33	CaHaCN	CPS CHs CaHe CN	赤紫、

		_ · ·	
実施例番 号	カップラー	得られた染料	が発んを相
34	CaH & OH	CN CF C1 C = H & OH	赤紫
35	C +H4OH C=H4CN	CPS CHS C=HaCN	,
36∙.	CaHeOCOCH CaHs	CPS CHS CHS	Ha ,
3 7	СэНаОН	CPS CaHaOH	赤
58	CI	CN C1 OsN-NHCsHsCN CPs	

特許出願人 日本化基株式会社

4. 前配以外の発明者

フリガナ カスカベ オメブザカスカペ 住 所 埼玉県春日部市大字粕壁 6 1 2 3

こりガス

タ ダ ショウ ジ 多 田 正 二